DES PHÉNOMÈNES

QUI SE MANIFESTENT

LORS DE L'ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

SUR LES IODATES ALCALINS,

DU CHLORE SUR LES IODURES

ET DES BASES ALCALINES SUR LE CHLORURE D'IODE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE.

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

LE 15 JUIN 1839,

PAR E. FILHOL,
de Toulouse (Haute-Garonne),
PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL BEAUJON.



PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE,
Rue Racine, 4, près de l'Odéon.

1839

ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS.

A MA MÈRE.

E. FILHOL.

A M. SOUBEIRAN,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
DIRECTEUR DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HÔPITAUX, ETC

A M. THIERRY,

PHARMACIEN,
CHARGÉ DE LA SURVEILLANCE DES LABORATOIRES DE LA PHARMACIE CENTRALE.

Témoignage de respect et de reconnaissance,

E. FILHOL.

DES PHÉNOMÈNES

QUI SE MANIFESTENT

LORS DE L'ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

SUR LES IODATES ALCALINS,

DU CHLORE SUR LES IODURES,

ET DES BASES ALCALINES SUR LE CHLORURE D'IODE.

Les chlorures, comme on le sait déjà depuis longtemps, jouissent, pour la plupart, de la propriété de se combiner entre eux, de manière à former des composés doubles, dans lesquels l'un d'eux joue le rôle d'acide, l'autre, le rôle de base.

Quelques-uns de ces composés étaient déjà connus des anciens chimistes; telle est la combinaison du bi-chlorure de mercure et du sel ammoniac; d'autres ont été découverts à une époque plus rapprochée de la nôtre, et en jetant un coup d'œil sur les travaux publiés par les chimistes depuis quelques années, on en trouve un nombre considérable. Telle est, par exemple, la combinaison que le bi-chlorure de mercure peut contracter avec les chlorures alcalins; celles que le chlorure de potassium forme avec le chlorure d'argent, les combinaisons doubles qui résultent de l'union des chlorures d'or, de platine, avec les chlorures alcalins, et dont plusieurs ont été décrites par Bonsdorf.

Le chlorure de titane peut aussi, d'après Henry Rose, former des sels doubles de la même nature.

Quelques-unes de ces combinaisons offrent même un intérêt assez grand pour le pharmacien; celles qui sont formées, par exemple, par la réunion des chlorures d'or aux chlorures alcalins, sont souvent préparées et employées par lui.

D'autres composés de ce genre sont connus des chimistes, et il me serait facile d'en citer un plus grand nombre; jusque-là, comme on le voit, il n'a guère été question de chloro-sels; car la composition des sels que je viens de mentionner a plutôt conduit les chimistes à les considérer comme des sels doubles, et si quelques-uns les ont considérés comme des chloro-sels, cette opinion ne paraît pas avoir été adoptée par le plus grand nombre.

Cependant tout semblait annoncer que ce groupe de sels, comparables aux oxy-sels ou aux sulfo-sels, devait exister, et plusieurs chimistes admettaient d'avance l'existence de ce genre de sels, sans toutefois pouvoir préciser les circonstances dans lesquelles il serait possible de les produire. Il y a peu de mois, M. Henry Rose publia un travail dans lequel il annonçait l'existence de combinaisons formées de chlorure de soufre uni aux chlorures d'étain d'antimoine de titane; mais n'ayant pu combiner le chlorure de soufre qu'avec des chlorures dont l'oxyde correspondant était un acide et qui jouaient eux-mêmes le rôle d'acide, et jamais avec les chlorures correspondant aux bases alcalines; il n'a pas considéré ces composés comme des chloro-sels, mais comme des combinaisons analogues à celles que les acides forts contractent quelquefois avec les acides faibles. A la même époque, Milon annonçait à l'Académie des sciences qu'il avait découvert des chloro-sels analogues aux sulfo et oxy-sels : toutefois il ne décrivait pas ces composés non plus que les moyens de les obtenir. Ce qu'il dit dans sa note à l'Académie des sciences semble prouver que ses ex-

périences avaient beaucoup de rapport avec celles de Henry Rose que je viens de citer.

En étudiant l'action du chlore sur l'iode, au contact d'une base alcaline et dans diverses circonstances, j'ai eu l'occasion d'observer quelques faits que je crois nouveaux et qui m'ont paru confirmer l'existence des chloro-sels; j'espère, en effet, démontrer dans le courant de ce travail, qu'il existe des combinaisons bien définies de chlorure d'iode et de chlorures alcalins, combinaisons qui possèdent tous les caractères que l'on attribue aux chloro-sels.

Ces composés prennent naissance dans plusieurs circonstances; toutefois, comme j'ai été conduit indirectement à la découverte de quelques-unes d'entre elles, je décrirai les expériences que j'ai faites dans l'ordre dans lequel elles se sont succédé, et après avoir énuméré fidèlement les faits que j'ai observés avec la plus scrupuleuse attention, je tâcherai d'en déduire les conséquences qui me semblent en être le résultat, sans toutefois attacher aux opinions que j'émettrai dans ce travail, plus d'importance que mon peu d'expérience ne me permet de leur en accorder.

Je diviserai ce travail en trois parties dans lesquelles j'examinerai successivement:

1° L'action de l'acide chlorhydrique sur les iodates et les produits qui en résultent;

2° L'action du chlore sur les iodures alcalins;

3° L'action des bases alcalines sur le chlorure d'iode

Je joindrai à l'examen des trois réactions que je viens d'énoncer quelques expériences qui peuvent servir à appuyer la manière dont j'envisage la composition des sels qui prennent naissance dans ces réactions.

Des trois questions que je vais traiter, une seule est entièrement neuve; c'est l'action prolongée du chlore sur les iodures : les deux autres ont déjà été traitées par Gay-Lussac et par Sérullas. Toutes les expériences que j'ai

faites s'accordent très-bien avec ce qui a été dit à ce sujet par Gay-Lussac, mais elles sont loin de s'accorder aussi bien avec celles de Sérullas. Ce dernier chimiste, en effet, a publié, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, un fort beau travail, dans lequel l'action de l'acide chlorhydrique sur l'iodate de potasse et l'action de la potasse sur le chlorure d'iode ont été examinés avec soin; et il ne m'a pas toujours été facile d'accorder les faits que j'observais avec ceux que rapporte ce savant, et moins encore d'admettre exclusivement sa manière d'envisager la composition du sel qui résulte de ces réactions; toutefois, je me garderai bien de taxer d'inexactes ni les expériences de l'habile chimiste que je viens de citer ni les conséquences qu'il en déduit. Si quelques-uns des faits que j'ai observés ne s'accordent pas avec les siens, je me bornerai à les mentionner et à les comparer, laissant à des juges éclairés le soin d'en déduire les conséquences qui doivent en découler.

Avant de commencer à décrire les expériences qui me sont propres, je crois bon de rapporter ici en quelques mots ce qui avait été fait par Gay-Lussac et par Sérullas. Gay-Lussac s'exprime ainsi au sujet de l'action de l'acide chlorhydrique sur les iodates :

« Les iodates, traités par l'acide chlorhydrique, s'y » dissolvent avec dégagement de chlore, et formation de » chlorure d'iode et d'un chlorure. » Tous les faits renfermés dans ce peu de mots sont vrais et faciles à constater. Gay-Lussac n'est pas allé plus loin. Voici ce que nous dit Sérullas sur le même sujet :

« Lorsqu'on fait agir les acides nitrique, sulfurique, » phosphorique, hydro-chlorique, hydro-fluorique silicé, » sur l'iodate de potasse, une portion de la base lui est » enlevée, et il en résulte un iodate acide qui contient » deux fois plus d'acide que l'iodate neutre. »

Plus loin il ajoute :

« Le composé salin double, qui résulte de l'action de

» l'acide chlorhydrique sur l'iodate de potasse, où le
» chloro-iodate de potasse est bien caractérisé, est facile à
» isoler de tout mélange : on l'obtient en saturant incomplétement par la potasse caustique ou carbonatée une dissolution de chlorure d'iode, la filtrant et l'abandonnant
» à elle-même : la formation du chloro-iodate n'a lieu
» que sous la prédominance de l'acide hydro-chlorique. »

Ainsi Sérullas admet qu'il se forme là du bi-iodate de potasse, qui se combine avec le chlorure de potassium qui prend naissance au même instant, et forme un sel double auquel il donne le nom de chloro-iodate de potasse ; il est formé de

Bi-iodate de potasse.	4,0887.
Chlorure de potassium. . . .	0,7806.

C'est là l'exemple d'une de ces combinaisons assez rares en chimie, d'un chlorure avec un oxysel.

Il ne m'appartient pas de discuter ici si les preuves que Sérullas fournit à l'appui de sa manière de voir sont suffisantes pour la faire admettre, je me borne à donner les faits tels qu'il les a énoncés ; seulement je ferai observer en passant que si le chloro-iodate de potasse de Sérullas ne peut, comme il nous l'assure, se former que sous la prédominance de l'acide chlorhydrique, une dissolution de chlorure d'iode ne peut renfermer celui-ci qu'autant qu'elle a été décomposée, et alors la formation d'un sel formé d'iodate et de chlorure alcalin se conçoit parfaitement ; mais, comme on le voit alors, la potasse n'agit plus sur le chlorure d'iode lui-même, mais sur les produits de sa décomposition. Je reviendrai sur ces faits et je les examinerai avec détail, en traitant de l'action de la potasse sur le chlorure d'iode.

De l'action de l'acide chlorhydrique sur les iodates.

J'ai dit plus haut quelle était, d'après Gay-Lussac, l'action que l'acide chlorhydrique exerçait sur les iodates ; et sous ce rapport je n'ai rien à ajouter à ce que nous a appris cet habile chimiste. Quelle que soit la nature de l'iodate, il se dégage du chlore, il se forme du chlorure d'iode, et un chlorure de la base de l'iodate. L'étendue du travail dans lequel Gay-Lussac énonce ces faits ne lui a pas permis sans doute de chercher à les approfondir ; aussi a-t-il laissé quelque chose à faire pour ceux qui viendraient après lui. Nous avons déjà vu ce qu'avait fait Sérullas : voyons ce qu'une observation attentive peut encore nous apprendre. Dans la décomposition des iodates par l'acide chlorhydrique, on peut distinguer deux cas :

Si l'iodate est insoluble dans l'eau, on peut donner, par sa décomposition, naissance à un chlorure insoluble. L'iodate est attaqué avec la plus grande facilité ; il se dégage du chlore, il se forme du chlorure d'iode, et le chlorure insoluble prend naissance. Je n'ai jamais pu, dans ce cas, obtenir de combinaison entre les deux chlorures.

Mais si l'iodate est soluble et peut, en se décomposant, donner naissance à un chlorure soluble, il arrive quelquefois que les deux chlorures se combinent pour former un chloro-sel ; d'autres fois il est impossible de réaliser cette combinaison sans qu'il me soit possible de dire à quoi tient cette différence.

Je vais examiner avec détail toutes ces réactions, et décrire les produits qui en résultent.

Toutes les expériences que je vais rapporter ont été faites sur des iodates purifiés avec le plus grand soin.

Des produits de la décomposition de l'iodate de potasse.

Si l'on verse huit parties environ d'acide chlorhydrique pur marquant 22° à l'aréomètre sur une partie d'iodate de potasse sec, on observera les phénomènes suivants : la liqueur prend immédiatement une belle couleur d'or ; une vive effervescence de chlore se manifeste en même temps que la décomposition de l'iodate a lieu, et dure jusqu'au moment où celle-ci est terminée ; alors seulement la dissolution de l'iodate est complète. Il est essentiel, pour obtenir des résultats bien tranchés, que l'acide ait un certain degré de concentration, car les produits qui prennent naissance sont plus solubles dans l'eau que dans l'acide hydrochlorique, et cristalliseraient plus difficilement ; d'ailleurs, la réaction marcherait avec lenteur ou serait incomplète : le mieux est de placer le sel dans une fiole, de manière à éviter autant que possible de laisser la liqueur présenter une surface large au contact de l'air, ce qui facilite beaucoup la perte du chlorure d'iode. On verse l'acide sur le sel, et on agite ; l'action très-vive d'abord ne tarde pas à se ralentir ; il faut alors aider la réaction par une chaleur très-modérée ; l'emploi du bain d'eau, à 40 ou 50 degrés, peut être admis avec avantage ; il faut éviter de trop élever la température, et aussi de prolonger l'action de la chaleur au delà du temps nécessaire à la dissolution complète de l'iodate ; lorsque celle-ci est achevée, on laisse refroidir la liqueur.

Si le refroidissement est lent, la cristallisation qui se produit est des plus belles ; et si l'on opère, par exemple, sur quatre à six onces de liqueur, il n'est pas rare d'obtenir des cristaux qui ont plus d'un pouce de long. Cependant le plus souvent leurs dimensions sont moindres.

Lorsque la cristallisation est achevée, il faut rapidement enlever l'eau-mère, et dessécher le sel entre des feuilles de

papier à filtrer. C'est le seul mode de dessiccation auquel on puisse avoir recours, en raison de la grande altérabilité de ce sel ; on le renferme alors dans des flacons bouchés à l'émeril, où il se conserve indéfiniment.

J'ai dit qu'il était essentiel de ne pas laisser le sel séjourner longtemps dans l'eau-mère ; et, en effet, si on l'abandonne ainsi pendant quelque temps, surtout au contact de l'air, il se redissout en entier, et la liqueur ne donne plus que bien longtemps après des cristaux d'une nature toute différente ; car ceux-ci renferment de l'iodate de potasse, tandis que les premiers, comme nous allons le voir, n'en renferment jamais quand ils sont bien purs (1).

Je nommerai ce sel chloro-iodate de potassium : cette dénomination me paraît être la plus convenable à adopter, pour bien définir ce sel et le distinguer de celui auquel Sérullas a donné le nom de chloro-iodate de potasse, dont la composition est, comme nous l'avons vu plus haut, bien différente. Ce que je puis affirmer ici relativement à la nature de ces cristaux, c'est qu'ils ne possèdent certainement pas la composition chimique du chloro-iodate de potasse de Sérullas ; car un sel préparé artificiellement en mélangeant les deux éléments dans la proportion indiquée par ce chimiste, et traité par l'acide chlorhydrique, a toujours été décomposé par ce dernier comme l'iodate libre ; c'est-à-dire avec formation de chlore et de nouveaux cristaux semblables à ceux dont j'ai déjà parlé. D'ailleurs, si l'acide hydro-chlorique se bornait à enlever au sel une portion de sa base, sans décomposer l'acide iodique, on ne voit pas comment il serait possible d'expliquer le dégagement de chlore qui a lieu et qui est très-abondant.

(1) Les cristaux analysés par Sérullas seraient-ils ceux qui prennent naissance dans les eaux-mères ? Sérullas laisse en effet la liqueur abandonnée à elle-même ; cependant il est difficile que les premiers cristaux aient passé inaperçus pour lui, car ils sont plus faciles à obtenir et plus abondants

Voici, du reste, les propriétés physiques et chimiques de ce sel.

Il se présente sous forme de longs prismes brillants et du plus bel aspect; ces prismes m'ont paru appartenir au système prismatique oblique; toutefois je dois dire ici que l'altérabilité de ce sel est telle, qu'on voit les cristaux se déformer sous le champ du microscope, et se désagréger à mesure qu'ils perdent leur chlorure d'iode; aussi est-il assez difficile de voir bien nettement la forme cristalline de ce sel, si l'observation n'est pas faite dans un laps de temps très-court.

Sa couleur est d'un beau jaune d'or.

Son odeur est insupportable: c'est celle du chlorure d'iode.

Sa saveur est caustique, son action sur les tissus est très-vive; il tache et corrode la peau, presque aussi facilement que le chlorure d'iode à l'état libre.

Il est très-soluble dans l'eau, mais cette solution ne tarde pas à se décomposer en iodate et hydro-chlorate.

La potasse, la soude, l'ammoniaque, les carbonates de ces mêmes bases, versés dans sa dissolution, y occasionnent un dépôt d'iode, ce qui prouve bien que le chlorure d'iode qui existe dans ce sel, ne correspond pas à l'acide iodique, ce que le dégagement de chlore permettait de prévoir.

Le chlorure de barium versé dans la même solution ne la trouble qu'au bout de quelques instants; alors apparaît un nuage qui augmente d'intensité, de l'iodate de baryte se précipite et le sel est en partie décomposé.

Le nitrate d'argent le décompose complétement en chlorure et iodure d'argent, si la dissolution est concentrée et fortement acide; en chlorure, iodure et iodate, si elle est étendue d'eau. Exposé à l'air, ce sel perd promptement sa belle couleur; au bout de vingt-quatre heures, les cristaux sont devenus opaques et ont sensiblement perdu de leur

poids ; la chaleur les décompose bien plus rapidement encore ; la solution du sel agitée avec de l'éther, lui cède du chlorure d'iode, et perd complétement sa couleur et son odeur.

Si l'on place une petite quantité de sel bien sec dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, et qu'on le chauffe brusquement, on voit du chlorure d'iode solide se sublimer dans la partie encore froide de l'appareil.

Les dernières portions de chlorure d'iode, retenues avec plus de force dans la masse saline, ne donnent plus que du sous-chlorure d'iode, du chlore, et enfin de l'iode libre. Si l'on chauffe avec lenteur, il se dégage du chlore, puis du sous-chlorure d'iode, puis enfin de l'iode libre. Ces phénomènes sont faciles à expliquer, je ne m'y arrêterai pas davantage.

Le résidu offre tous les caractères physiques et chimiques du chlorure de potassium pur. En effet, sa solution traitée par le nitrate d'argent, donne un précipité entièrement soluble dans l'ammoniaque.

On voit, d'après ce que jè viens de dire, qu'il est impossible d'admettre que l'iodate de potasse existe dans ce sel ; car il ne laisse par la calcination que du chlorure et pas d'iodure alcalin, et il serait difficile qu'il en fût autrement, car l'acide iodique, soit libre, soit combiné, ne peut pas exister au contact de l'acide chlorhydrique concentré.

Une condition indispensable pour dégager de ce sel la plus grande quantité de per-chlorure d'iode possible, c'est de l'employer bien sec ; sans cette précaution, l'acide chlorhydrique qui le mouille, retient le chlorure d'iode à une température à laquelle il ne peut résister sans se décomposer ; on n'obtient plus alors que du chlore, du sous-chlorure, et enfin de l'iode. Le per-chlorure a été décomposé.

J'ai cru pouvoir conclure des propriétés de ce sel, qu'il était une combinaison de chlorure d'iode et de chlorure

de potassium; la chaleur en effet le sépare ainsi nettement en deux parties. Restait à savoir si le chlorure d'iode renfermé dans ce sel était bien le perchlorure d'iode, et, en outre, dans quelle proportion il s'y trouvait.

Pour cela, j'ai décomposé par la chaleur une quantité pesée de chloro-sel potassique : j'ai reçu les produits volatils dans un petit ballon tubulé enveloppé d'un mélange de neige et de sel marin; le ballon était, à la fin de l'opération, tapissé d'une forte couche de per-chlorure d'iode; il renfermait en outre quelques traces de sous-chlorure.

J'ai alors dissous ce chlorure d'iode dans de l'eau distillée, et j'ai versé dans la solution un excès de nitrate d'argent; le précipité de chlorure et d'iodure d'argent qui a pris naissance a été traité par l'ammoniaque, et la solution ammoniacale décomposée par l'acide sulfureux, afin de réduire à l'état d'iodure le peu d'iodate d'argent qui aurait pu se former et que l'ammoniaque dissout en même temps que le chlorure. Le nouveau précipité renfermant cette fois tout le chlore et l'iode à l'état de chlorure et d'iodure d'argent, a été traité par l'ammoniaque qui a dissous le chlorure et laissé l'iodure : ce dernier a été recueilli sur un filtre lavé et séché avec soin. La solution ammoniacale de chlorure d'argent a été saturée par un excès d'acide nitrique pur. Le précipité bien lavé a été séché comme le précédent.

J'ai pris alors un poids déterminé de chacun de ces précipités et je l'ai fondu dans un petit tube pesé avec soin; la perte en eau qu'il a éprouvée m'a servi à calculer la perte qu'aurait éprouvée la quantité totale; et en déduisant celle-ci, j'ai eu le poids des deux précipités parfaitement secs.

J'ai obtenu ainsi dans deux analyses successives :

1er Chlorure d'argent. .	26,89	2me Chlorure.	26,91
Iodure.	14,64	Iodure. .	14,65

Ce qui conduit aux nombres suivants :

Chlore.	663,37	Chlore.	663,86
Iode. .	788,94	Iode. .	789,48

Ces nombres conduisent évidemment à la formule I^2Cl^6, formule que M. Soubeiran, dans son travail sur les chlorures d'iode, nous a démontrée être celle du chlorure le plus chloruré que nous connaissions.

Le chloro-iodate potassique est donc bien une combinaison de chlorure d'iode et de chlorure de potassium.

L'action de la chaleur me fournissait un moyen commode pour déterminer la quantité de chlorure alcalin existant dans ce sel ; j'ai chauffé, dans un petit tube fermé par un bout, 100 parties de sel ; la décomposition a eu lieu à la chaleur rouge, et le résidu a été pesé avec le plus grand soin ; j'ai obtenu ainsi dans quatre essais différents :

24,25,
24,17,
24,24,
24,22.

Théoriquement j'aurais dû obtenir 24,28 : en effet, il est facile de calculer quel doit être l'équivalent du chloro-sel : en le supposant formé d'une proportion de per-chlorure d'iode, et d'une proportion de chlorure de potassium, on a en effet :

$$\begin{aligned} I^2 &= 1579,50 \\ Cl^6 &= 1327,95 \\ Cl^2k &= 932,57 \\ \hline & \quad 3840,02 \end{aligned}$$

Ce dernier nombre représente l'équivalent du sel de potasse; il est aisé, d'après lui, de calculer combien 100 parties de sel, supposé ainsi formé, doivent laisser de résidu après la décomposition par le feu ; on a en effet :

$$3840,02 : 932,57 :: 100 : x = 24,28.$$

Comme on le voit, les résultats de l'expérience s'accordent assez bien avec ceux du calcul, car la différence qui existe entre les deux est trop peu considérable pour ne pas provenir d'une perte légère que plusieurs causes, telles que la difficulté de sécher parfaitement le sel, ou la projection, peuvent expliquer, et qui était presque inévitable.

Suivant Sérullas: 5 décigrammes de chloro-iodate de potasse ont laissé après la calcination 3,3 de résidu; on voit que la différence est si grande qu'il n'est guère possible de croire que son chloro-iodate soit le même sel.

J'ai en outre analysé le sel en traitant immédiatement la solution aqueuse par le nitrate d'argent, l'acide sulfureux, l'ammoniaque, et j'ai obtenu ainsi de 100 parties:

Chlorure d'argent	186,40
Iodure d'argent. .	75,89

Si maintenant du poids total du chlorure d'argent on déduit la quantité qui représente le chlore appartenant aux 24,28 de chlorure alcalin que nous savons exister dans le sel, c'est-à-dire 46,29, on aura les nombres suivants pour représenter la formule du chlorure d'iode:

Chlorure d'argent.	140,11	ce qui donne Chlore	34,53
Iodure d'argent. .	75,89	Iode. .	41,07

Ces nombres se rapprochent assez de ceux qui représentent un équivalent de per-chlorure d'iode pour qu'il soit impossible d'admettre une autre formule. Toutes ces analyses se rapportent assez bien, et la simplicité du rapport qui existe dans la combinaison des deux composés vient encore confirmer leur exactitude.

Il me paraît donc bien établi que le chloro-sel potassique est formé de chlorure d'iode et de chlorure de potassium, unis dans le rapport d'un équivalent à un équivalent.

Je crois en outre pouvoir déduire de ces analyses que le sel ne contient pas d'eau ; car la perte que j'ai obtenue me paraît assez légère pour être due à une de ces erreurs qu'il est impossible d'éviter dans toute analyse , et elle ne suffirait pas pour représenter un atome d'eau ; on voit, en effet, que 100 parties de sel m'ont fourni ,

Chlore.	34,53
Iode.	41,07
Chlorure alcalin. .	24,28
	99,88

Le sel est donc anhydre , et la formule $I^2\ Cl^6\ K\ Cl^2$. La réaction qui lui donne naissance peut être représentée par l'équation suivante :

$$I^2\ O^5\ K^{o} + {}^{6}Cl^2\ H^2 = \underline{I^2\ Cl^6}\ \ \underline{Cl^2\ K}\ \ \underline{H^{12}\ O^6}\ \ \underline{Cl^4}$$

On voit que huit atomes de chlore sont fixés dans cette réaction , et quatre atomes dégagés.

En examinant quelques-unes des propriétés du sel que je viens de décrire , on pourrait peut-être se trouver porté à douter de la combinaison réelle des deux chlorures ; car ce composé se détruit avec une facilité extrême , soit au contact de l'air , soit au contact de l'eau ; et il suffit de le traiter par l'éther pour lui enlever le chlorure d'iode. Mais plusieurs raisons viennent appuyer la manière dont j'envisage sa composition : d'abord la cristallisation de ce composé , si nette et si distincte de celle du chlorure de potassium (celui-ci cristallise en cubes) ; en second lieu la simplicité du rapport qui existe entre les deux chlorures , puisqu'ils sont unis , équivalent à équivalent.

Ce composé se présente d'ailleurs avec des caractères toujours identiques , quel que soit le procédé qui ait servi à le former ; et , comme nous le verrons plus bas , plusieurs peuvent être employés.

Il semble d'ailleurs assez naturel d'admettre la possi-

bilité d'une combinaison entre deux composés qui se trouvent en présence à l'état naissant.

Quelques sulfo-sels nous offrent l'exemple de combinaisons presque aussi éphémères.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'iodate de soude.

L'iodate de soude est vivement attaqué par l'acide hydro-chlorique, et donne lieu aux mêmes prénomènes que le précédent; mais je n'ai jamais pu, quelque procédé que j'ai employé, obtenir de combinaison cristallisée de chlorure d'iode et de chlorure de sodium. Le dégagement de chlore, la formation du chlorure d'iode sont faciles à constater; la liqueur est d'un beau jaune doré, et présente avec les réactifs les mêmes caractères que la précédente.

Si on évapore la dissolution acide à siccité, et qu'on chauffe le résidu au rouge, on obtient du chlorure de sodium parfaitement exempt d'iodure; ce qui prouve que la décomposition a été complète.

Il serait difficile, pour ne pas dire impossible, d'expliquer cette différence entre le sel de potasse et le sel de soude. Cependant je puis affirmer que le fait est exact, et Sérullas lui-même avait déjà dit qu'il n'existait pas de chloro-iodate de soude. J'ai essayé de produire ce sel par d'autres moyens que je ferai connaître bientôt; mais je n'ai jamais pu y parvenir.

Du chloro-iodate d'ammonium.

L'acide hydro-chlorique réagit vivement sur l'iodate d'ammoniaque; tous les phénomènes qu'il produit sont absolument les mêmes que ceux que j'ai décrits à l'occasion du sel de potasse. L'iodate d'ammoniaque se dissout en quantité considérable dans l'acide; la dissolution est plus facile que

celle du sel de potasse ; la solution jouit de toutes les propriétés des précédents.

Le chloro-sel qui résulte de cette action est extrêmement soluble, et j'ai cru, pendant longtemps, qu'il me serait impossible de l'obtenir cristallisé : j'y suis pourtant parvenu en refroidissant fortement la dissolution. Toutefois cette manière d'obtenir le chloro-sel ammoniacal est peu commode, et n'en fournit pas de quantités notables. Je suis parvenu à me le procurer bien plus facilement en suivant un procédé que je décrirai tout à l'heure en parlant de l'action du chlore sur les iodures.

Voici, du reste, les propriétés de ce sel :

Il est, comme le sel de potasse, cristallisé en longs prismes d'un beau jaune d'or et du plus bel aspect ; la forme cristalline des deux chloro-sels est absolument la même ; il est décomposé sous les mêmes influences et avec la même facilité que le chloro-sel potassique.

Traité par les alcalis ou leurs carbonates, il donne lieu à un dépôt d'iode et à un dégagement d'ammoniaque.

Chauffé doucement pendant longtemps, il perd tout son chlorure d'iode, et laisse un résidu de sel ammoniac très-pur ; chauffé fortement, il se volatilise en se décomposant. La volatilité complète de ce sel s'oppose à ce qu'on puisse déterminer sa composition par l'action de la chaleur aussi facilement que pour le sel de potasse ; cependant en chauffant le sel à une douce chaleur pendant longtemps, on peut en dégager tout le chlorure d'iode.

En traitant ainsi 100 parties de sel, j'ai obtenu pour résidu dans une première expérience. . . . . . . 17,89.
Dans une deuxième. . . . . 17,95.
Théoriquement j'aurais dû obtenir . . . . 18,8.

Comme on le voit, ceci s'accorde assez bien avec la formule que l'on eût été d'avance tenté d'assigner à ce sel. On voit en effet qu'il ne paraît pas renfermer d'eau, et la formule suivante exprime sa composition :

$I^2 Cl^6 Cl^2 Az^2 H^6$.

Si je n'ai pas analysé directement ce sel comme celui de potasse, c'est parce que j'ai cru que l'analyse du sel de potasse était assez nette pour qu'il me fût possible de me contenter de cette indication pour les autres. D'ailleurs, la perte que ce sel a éprouvée par la chaleur ne peut conduire à aucune autre formule.

Chloro-iodate magnésique.

L'iodate de magnésie, traité comme les précédents, m'a fourni, comme ceux de potasse et d'ammoniaque, un chloro-sel parfaitement cristallisable; toutefois sa solubilité m'a fait longtemps douter de son existence. Voici par quel procédé je suis parvenu à l'obtenir : j'ai broyé dans un mortier de verre, de l'iodate de magnésie avec de l'acide hydrochlorique à 22°, de manière à en former une pâte liquide qui a été rapidement introduite dans une éprouvette plongée dans un bain d'eau légèrement échauffée ; un courant d'acide chlorhydrique gazeux a été entretenu dans la masse jusqu'à dissolution complète et cessation du dégagement de chlore ; le liquide, abandonné au refroidissement, m'a fourni une cristallisation des plus belles, en tout comparable à celle des sels précédents.

La couleur, la forme, les propriétés physiques et chimiques rapprochaient évidemment le sel magnésique des précédents.

Sa solubilité est extrême, il est déliquescent, et décomposable avec la plus grande facilité.

Ici encore, je me suis borné à étudier l'action de la chaleur sur ce sel pour en déduire sa composition ; en effet, 100 parties de sel bien sec, chauffées avec assez de précaution pour ne pas décomposer le chlorure de magnésium, m'ont laissé pour résidu dans une première expérience 14,20; dans une deuxième, 14,35.

En admettant que ce sel renferme la même quantité d'eau de cristallisation que le chlorure de magnésium, c'est-à-dire 5 équivalents, il aurait dû laisser 14,76.

Ce sel me paraît donc renfermer 5 équivalents d'eau, et sa formule être la suivante : $I^2 Cl^6 Cl^2mg\ 5H^2O$.

Je ne m'étendrai pas davantage sur les propriétés de ce sel : ce que j'ai déjà dit suffit pour les faire apprécier.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'iodate de chaux et quelques autres iodates.

L'iodate de chaux est dissous et décomposé par l'acide chlorhydrique en donnant lieu aux mêmes phénomènes généraux que les précédents ; mais il ne m'a pas fourni de chloro-sel cristallisé.

La dissolution est d'une belle couleur jaune, et possède une forte odeur de chlorure d'iode ; les alcalis en précipitent en même temps et de l'iode et de la chaux, l'acide sulfurique, les oxalates en précipitent du sulfate ou de l'oxalate de chaux.

Je n'ai pas essayé de produire ce sel par d'autres moyens. Cependant la solubilité du chlorure de calcium me fait croire qu'il ne serait peut-être pas impossible d'y parvenir, en employant un moyen qui pût permettre d'avoir des liqueurs assez concentrées pour que le sel pût cristalliser, et nous verrons bientôt qu'il est possible de réaliser ces conditions : le peu de temps que j'ai eu à ma disposition ne m'a pas permis de le faire.

Toutefois, je n'ai jamais pu obtenir par ce composé l'action directe de l'acide chlorhydrique sur l'iodate de chaux.

L'iodate de baryte ne m'a pas donné de résultats plus tranchés que l'iodate de chaux ; la réaction, bien vive d'abord, ne tarde pas à s'arrêter, et je n'ai jamais pu, même avec une quantité assez forte d'acide, arriver à une dissolution complète.

La liqueur qui surnage l'iodate non attaqué, renferme du chlorure d'iode et du chlorure de barium ; je n'ai pas

pu obtenir de chloro-sel cristallisable avec l'iodate de baryte. Je n'ai pas essayé l'iodate de strontiane; l'analogie de cette base avec la baryte fait présumer qu'il n'offrirait pas de grandes différences.

L'iodate de zinc, traité comme les précédents, a été décomposé de la même manière: du chlorure d'iode et du chlorure de zinc ont été le résultat de cette réaction: il n'y a pas eu de combinaison entre les deux chlorures; il en a été de même de l'iodate de plomb, avec ce dernier du chlorure d'iode a pris naissance, comme avec les précédents; et une partie du chlorure de plomb formé s'est précipitée sous forme de petites écailles brillantes, et d'un beau blanc.

L'iodate de mercure ne m'a pas donné de résultats plus satisfaisants : je n'ai pas obtenu de combinaison de chlorure d'iode et de chlorure de mercure.

L'iodate d'argent m'a donné une dissolution de chlorure d'iode, et un précipité de chlorure d'argent.

Je n'ai pas pu pousser plus loin mes recherches sur les iodates, ni multiplier les expériences autant que j'aurais désiré le faire. La préparation de la plupart d'entre eux est, comme on le sait, assez longue et assez difficile, surtout si l'on veut les avoir exempts de tout mélange : il pourra paraître surprenant, sans aucun doute, de voir le chlorure d'iode se combiner au chlorure de potassium, et ne pas contracter de combinaison avec le chlorure de sodium; de voir ce même chlorure d'iode se combiner au chlorure de magnésium, tandis que le chlorure de calcium, placé dans les mêmes circonstances, ne fournit pas de combinaison double. Je ne vois pas quelle explication bien satisfaisante on pourrait donner de ces faits : peut-être tiennent-ils aux circonstances dans lesquelles j'ai opéré, et pourrait-on par d'autres moyens parvenir à combiner ces chlorures. Quoi qu'il en soit, je n'ai jamais pu, en les plaçant dans les mêmes circonstances que le chlorure de potas-

sium, les combiner au chlorure d'iode. Au reste, Sérullas avait déjà indiqué, dans son travail sur le chloro-iodate de potasse, qu'il n'existait pas de chloro-iodate de soude, ce qui s'accorde assez bien avec ce que j'ai déjà dit.

Les chlorures de potassium, d'ammonium et de magnésium, sont donc les seuls qui aient pu s'unir ici au chlorure d'iode; mais la ressemblance qui existe pour les propriétés physiques, entre ces trois sels, est vraiment remarquable; elle est telle, qu'li serait impossible de les distinguer les uns des autres, si ce n'est par des réactifs.

Une autre conséquence des faits que j'ai signalés dans cette partie de mon travail, c'est que ni l'acide iodique, ni les iodates ne peuvent exister au contact de l'acide hydrochlorique concentré, et qu'un sel formé de bi-iodate de potasse et de chlorure de potassium, ne peut pas par conséquent se former dans cette circonstance; que si la combinaison de bi-iodate de potasse et de chlorure de potassium décrite par Sérullas, peut être produite dans cette circonstance, ce n'est que par suite de la décomposition du chloro-sel, qui prend d'abord naissance, ou peut-être en agissant avec un acide étendu dont l'action pourrait ne pas être la même.

Sérullas ne parle ni de la couleur de ce sel, ni du dégagement de chlore qui a lieu pendant la dissolution, ni du dépôt d'iode que la potasse détermine dans sa solution; la perte qu'il éprouve par l'action de la chaleur, est si différente de celle que j'ai constatée sur les sels que j'ai décrits, que je ne puis me persuader que le sel que je décris, soit celui qui a été analysé par ce chimiste. Ce que je puis affirmer, c'est que c'est toujours lui qui se forme le premier, qui est le plus abondant et qui a la forme la plus régulière. L'existence de l'iodate de potasse annoncée dans ce sel, par Sérullas, ne peut être expliquée autrement qu'en admettant qu'il a opéré sur un sel qui, par son contact prolongé avec l'eau, avait changé de na-

ture et de composition. Toutefois je n'ai jamais pu me procurer ce sel en quantité notable, et cependant Sérullas assure qu'on l'obtient avec facilité. J'ai bien obtenu un sel qui renfermait de l'iodate de potasse, en laissant les cristaux du chloro-sel que j'ai décrit, abandonnés au contact de l'air, dans l'eau-mère qui les a fournis ; mais je ne saurais me persuader qu'il eût été possible de se procurer une quantité de sel suffisante pour l'analyse, sans avoir vu le premier. Toutefois, je n'ai pas analysé ces derniers cristaux, je me suis seulement assuré que dans leur décomposition par le feu, il se dégageait de l'oxygène, et que le résidu renfermait beaucoup d'iodure de potassium ; leur composition les rapproche donc davantage de ceux que décrit Sérullas. Quant à leur forme cristalline, elle est certainement moins brillante que celle du chloro-sel potassique.

On voit, d'après ce que je viens de dire, quelles difficultés viennent embarrasser l'analyse de ces divers produits; car il faut se tenir sans cesse en garde contre la décomposition qu'ils éprouvent sous la moindre influence : le contact de l'eau, l'évaporation à l'air, l'action de la chaleur, sont autant de causes contre lesquelles il faut se prémunir, si l'on ne veut arriver dans ces analyses aux résultats les plus inadmissibles ; il suffit par exemple que les solutions qui doivent fournir les chloro-sels, aient été exposées trop longtemps au contact de l'air, ou qu'elles aient été un peu trop chauffées, pour que le perchlorure ait perdu une quantité notable de chlore, et qu'on retrouve, dans l'analyse du sel, un excès d'iode qu'on ne doit pas y trouver ; car l'erreur qui résulte de la petite quantité de sous-chlorure d'iode dont il est impossible d'éviter la présence dans ces sels, est sensiblement contre-balancée par la solubilité légère de l'iodure d'argent dans l'ammoniaque, qui tend à hausser le chiffre qui représente la quantité de chlore, et à rendre à peu

près nul l'excès d'iode qui provient de la présence du sous-chlorure.

De l'action du chlore sur les iodures alcalins.

Le travail, publié il y a déjà quelque temps par Henry Rose, dans lequel ce chimiste constate l'existence de combinaisons de chlorure de soufre avec les chlorures de titane d'étain, etc., combinaisons qui sont produites lorsque les sulfures de ces métaux sont décomposés par le chlore, m'avait donné l'idée d'examiner si les iodures, traités comme les sulfures, donneraient des résultats analogues ; ce sont les faits que j'ai observés, en agissant ainsi sur les iodures, que je vais exposer en peu de mots.

J'ai déjà indiqué dans quelle circonstance le chlorure de soufre se combinait avec d'autres chlorures ; nous allons voir le chlorure d'iode se comporter d'une manière un peu différente.

Tout ce que nous savons relativement à l'action que le chlore exerce sur les iodures, c'est que l'iode est déplacé, qu'un excès de chlore occasionne une perte d'iode en formant du chlorure d'iode ; je ne sache pas que l'action du chlore sur un iodure ait été poussée au delà de ce terme.

La formation des chloro-sels que j'avais déjà décrits m'avait permis de prévoir ce qui devait se passer dans cette circonstance, et l'expérience est venue confirmer toutes mes prévisions.

J'ai opéré de préférence sur les iodures alcalins qui, dans la réaction précédente, avaient donné lieu à la formation de chloro-sels ; je vais décrire en détail l'action du chlore sur l'iodure de potassium ; elle me servira d'exemple, et je pourrai ensuite, en quelques mots, décrire son action sur les autres chlorures sur lesquels j'ai opéré.

Je dois observer ici qu'il est indispensable, pour obtenir

des produits purs et tels que je vais les décrire, d'opérer sur un iodure neutre; un excès de base nuit toujours à la cristallisation du sel en introduisant un excès de chlorure alcalin.

Si l'on prend une dissolution concentrée d'iodure de potassium renfermant, par exemple, un tiers de son poids de ce sel, qu'on y fasse passer un courant de chlore, voici ce qu'on observe :

Les premières bulles de chlore communiquent à la liqueur une couleur brune; cette couleur augmente d'intensité; bientôt la liqueur est opaque; de l'iode se précipite sous forme pulvérulente. Si l'on arrête l'opération au moment où le dépôt cesse de se former, tout l'iode est séparé, il ne s'est pas formé sensiblement de chlorure d'iode, la liqueur renferme du chlorure de potassium; si alors on continue l'opération, l'iode se redissout, et la liqueur prend une belle couleur d'or. Quelquefois alors, une petite quantité d'iodate de potasse se précipite; ceci arrive surtout si l'iodure n'était pas bien neutre, et il est facile de s'en rendre compte. Lorsque tout l'iode est dissout, il est bon de continuer le dégagement de chlore : bientôt de belles aiguilles dorées apparaissent dans la liqueur, et leur quantité augmente à mesure que celle-ci se sature de chlore. Si la solution d'iodure était concentrée, la liqueur soumise à l'action du chlore finit par se prendre en une masse jaune aiguillée du plus bel aspect; il est bon, pour que la réaction soit bien complète, d'échauffer légèrement la liqueur, pour que le tube qui amène le chlore ne soit pas obstrué.

Lorsque le chlore n'est plus sensiblement absorbé, on arrête l'opération. On peut alors, pour obtenir une cristallisation plus belle, plonger le flacon qui renferme les cristaux dans de l'eau chauffée à 40 ou 50°, pour les redissoudre et les laisser cristalliser lentement. La cristallisation est alors la même que celle des sels précé-

demment décrits au sujet de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'iodate de potasse.

Je me suis contenté d'examiner l'action de la chaleur sur ce sel, et je me suis assuré que sa composition était bien la même que celle du chloro-sel potassique, que j'ai déjà décrit, car le résidu de 100 parties de sel était toujours de 24 p. 100. Quant à la réaction qui le produit ici, elle est si simple que je ne crois pas devoir insister sur ce point. Voici comment elle peut être formulée :

$$I^2K + Cl^8 = I^2\,Cl^6\,Cl^2\,K.$$

Ce dernier procédé est fort commode pour se procurer des quantités notables de sel, et si on opère en observant bien toutes les précautions que j'ai indiquées, il le fournit parfaitement pur.

Les iodures d'ammonium et de magnésium m'ont fourni des résultats en tout semblables aux précédents.

Quant aux iodures de sodium et de barium, ils ne m'ont pas donné de chloro-sels.

J'ai traité de la même manière le bi-iodure de mercure, et j'ai obtenu une dissolution d'une belle couleur d'or, qui ne m'a pas fourni de cristaux.

On voit, d'après ce peu de faits, que le chlore agit sur les iodures, comme il agit sur les sulfures; mais que le chlorure de soufre se combine bien aux chlorures acides, tandis que de chlorure d'iode se combine mieux aux chlorures alcalins : cette différence me paraît digne d'attention.

Je crois devoir observer ici de nouveau que le sel obtenu par ce procédé, si l'on veut l'avoir bien pur, doit être séparé très-promptement de la liqueur aqueuse, au sein de laquelle il a pris naissance, car si le chlorure d'iode se décomposait en acides iodique et chlorhydrique, ce qui arrive, comme on le sait, avec la plus grande facilité, il pourrait bien arriver que la moindre solubilité de l'iodate de potasse déterminât la décomposition du chlorure alcalin,

et la précipitation d'un peu d'iodate, car ici il n'existe pas assez d'acide hydro-chlorique pour s'opposer à la formation de l'iodate qui aurait lieu promptement; aussi le sel destiné à l'analyse doit-il être séparé immédiatement après son apparition.

De l'action de la potasse sur le chlorure d'iode.

Si l'on prend du chlorure d'iode bien saturé de chlore, c'est-à-dire à l'état solide jaune-clair, tel qu'il se présente, lorsqu'il est à l'état de perchlorure, qu'on le dissolve dans l'eau; il donne une solution légèrement colorée en jaune qui jouit d'une réaction acide bien caractérisée, et dans laquelle le chlorure d'iode a certainement été déjà décomposé en partie en acides iodique et hydro-chlorique; c'est cette solution qui a servi à Sérullas à préparer son chloro-iodate de potasse dont j'ai donné plus haut la composition.

Cette solution, traitée par la potasse ou son carbonate, laisse précipiter de l'iode qui ne tarde pas à se dissoudre, tant que la liqueur est acide. Ce dépôt ne persiste qu'autant que la potasse est ajoutée en quantité suffisante pour saturer la liqueur, et on ne doit pas la saturer en entier; en même temps il se précipite presque toujours une quantité notable de chloro-iodate de potasse facile à apercevoir; si la liqueur était un peu trop étendue, on n'obtiendrait ainsi que ce sel qui, sans doute celui qui a été analysé par Sérullas; si elle est concentrée, un peu du chloro-sel que j'ai déjà décrit se forme en même temps.

On voit, en effet, qu'ici le chlorure d'iode est placé dans les circonstances les plus favorables à sa décomposition, puisque le chlorure de potassium ne peut se former qu'aux dépens de ses éléments, et que l'iode, devenu libre au contact de la potasse, peut aisément fournir de l'iodate de cette base.

Ce sel n'est donc pas le même que celui qui se forme

dans la décomposition de l'iodate de potasse par l'acide chlorhydrique, ou du moins n'est-il pas aussi pur ; il n'en est pas de même si le chlorure d'iode est dissous dans un liquide qui puisse lui donner de la stabilité, le préserver de l'action directe de la potasse, et fournir à celle-ci le chlore qui est nécessaire à la formation du chlorure de potassium : tel est le cas d'une dissolution de chlorure d'iode dans l'acide chlorhydrique; celle-ci, en effet, saturée par la potasse (d'une manière incomplète), fournit un sel jaune cristallisable en très-belles aiguilles, et composé seulement de chlorure d'iode et de chlorure de potassium, et ceci se conçoit; car le sel qui prend naissance dans la liqueur précédente, étant décomposable par l'acide hydrochlorique concentré, ne saurait exister dans une liqueur où celui-ci se trouve en même temps; ici, comme dans les cas précédents, c'est toujours le même sel qui se forme. Quant aux autres bases alcalines, je n'ai pu, par ce procédé, combiner au chlorure d'iode que les chlorures que j'ai déjà mentionnés précédemment comme donnant des chloro-sels, ainsi il me paraît démontré que la potasse, en agissant sur le chlorure d'iode, le décompose et forme de l'iodate de potasse ; mais que les chlorures de potassium, de magnésium, et l'hydro-chlorate d'ammoniaque, en agissant sur le chlorure d'iode, peuvent contracter avec lui des conbinaisons bien définies, et former de véritables chloro-sels.

Je me suis borné à étudier l'action de la chaleur sur ce sel; car je tenais, avant tout, à constater s'il renfermait du bi-iodate de potasse, cas dans lequel il devait laisser, après sa calcination, un résidu d'iodure de potassium.

J'ai obtenu, en chauffant ce sel, d'abord du chlorure d'iode, puis un peu de sous-chlorure, et enfin un peu d'iode, comme avec les précédents ; et ici je dois dire comment Sérullas, qui a vu ce dégagement de chlorure d'iode, qui semble d'abord incompatible avec la composition qu'il

attribue à son sel, explique la formation de ce chlorure d'iode.

Il admet qu'une partie de l'acide du bi-iodate peut, à l'aide de la chaleur, décomposer le chlorure de potassium, former de la potasse, et du chlorure d'iode qui se dégage; on voit alors que le résidu de la calcination doit contenir beaucoup d'iodure de potassium, et fort peu de chlorure. Sérullas assure en effet qu'il en est ainsi.

Quant au sel obtenu dans la saturation incomplète de la liqueur acide, je puis affirmer qu'il ne renferme pas une quantité appréciable d'iodate : j'en ai décomposé à plusieurs reprises une quantité notable à la chaleur rouge, et le résidu dissous dans l'eau et traité par le nitrate d'argent, m'a toujours donné un précipité très-abondant; mais celui-ci était entièrement soluble dans l'ammoniaque, ou s'il arrivait que la liqueur contînt un léger nuage, c'était en quantité telle qu'il ne valait certainement pas la peine d'en tenir compte.

Si c'est là le sel analysé par Sérullas, car il est identique avec celui qu'on obtient en traitant les iodates par l'acide chlorhydrique, et Sérullas paraît avoir analysé ce dernier, il serait bien difficile d'expliquer les réactions auxquelles il donne lieu, en admettant qu'il entre dans sa composition du bi-iodate de potasse et du chlorure de potassium. En effet, le sel dissout dans l'eau et traité par le nitrate d'argent donne une forte quantité de chlorure et d'iodure d'argent. Ce caractère, qui appartient bien au chlorure d'iode, n'appartient pas au mélange précédent; car ici il ne faut plus invoquer l'action de l'acide iodique sur le chlorure de potassium sous l'influence de la chaleur, puisque l'action a eu lieu à froid.

On ne voit pas non plus comment il serait possible qu'une combinaison de bi-iodate de potasse et de chlorure de potassium, dissoute dans l'eau distillée et traitée par la potasse, donnât un dépôt d'iode.

Tous ces faits s'expliquent au contraire en admettant

que le chlorure d'iode existe tout formé dans le sel, et que ce chlorure d'iode ne correspond pas à l'acide iodique. Nous savons en effet, d'après les travaux de M. Soubeiran, que le chlorure correspondant à l'acide iodique n'a pas encore été obtenu.

Voici enfin une dernière expérience qui me paraît de quelque valeur. J'ai pris le chloro-sel potassique, et j'en ai introduit une quantité assez considérable dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, et j'ai adapté à ce dernier un tube recourbé qui venait se rendre sous une cloche pleine d'une dissolution de potasse caustique. J'ai alors chauffé le sel, et je l'ai maintenu à une bonne chaleur rouge pendant quelque temps ; la chaleur avait été suffisante pour ramollir le verre : tout le chlorure d'iode a été absorbé par la dissolution alcaline ; le gaz qui existait dans la cloche occupait le même volume que l'air renfermé primitivement dans l'appareil, et ne facilitait pas plus la combustion que ce dernier ; il ne s'était donc pas dégagé une quantité appréciable d'oxygène ; et cependant, s'il eût renfermé de l'iodate, il s'en serait dégagé une quantité notable.

Je suis loin de nier qu'il puisse quelquefois exister de l'iodate dans ces composés ; j'ai déjà dit qu'il s'en produisait sous la moindre influence : il suffit en effet du contact de l'eau, seulement je crois que sa présence y est toujours accidentelle, et que c'est toujours comme produit de décomposition qu'il s'y trouve. Je puis affirmer que le sel préparé avec soin et séché rapidement n'en renferme pas de trace.

Je dois, en outre, indiquer en passant un phénomène assez curieux que j'ai eu occasion d'observer quelquefois ; si l'on prend la dissolution acide d'un de ces chloro-sels et qu'on l'étende brusquement d'une grande quantité d'eau, la couleur de la liqueur, au lieu d'être affaiblie, est au contraire plus foncée qu'auparavant. Ici l'eau me paraît agir comme les bases, c'est-à-dire séparer de l'iode qui se

dissout et colore la liqueur, en même temps que les acides iodique et chlorhydrique prennent naissance.

Il me reste encore à décrire, en quelques mots, les diverses circonstances dans lesquelles les chloro-sels que j'ai décrits peuvent être produits; il est facile de prévoir la plupart d'entr'elles. En effet, toutes les fois que le chlorure d'iode et le chlorure alcalin pourront se trouver en présence et à l'état naissant, la formation du chloro-sel aura lieu.

Les réactions suivantes vont nous le démontrer :

1° Si l'on fait un mélange d'iodure de potassum et de chlorate de potasse et qu'on le traite par l'acide chlorhydrique, le chlore, l'iode, le potassium, sont mis en présence au même instant, et la dissolution une fois terminée, on obtient par le refroidissement le chloro-sel potassique; seulement il peut arriver ici qu'un excès de chlorure alcalin s'oppose à une cristallisation aussi régulière que dans les cas précédents; cependant j'ai pu obtenir ainsi de forts beaux échantillons de ce sel.

2° Si, au lieu d'opérer comme précédemment, on fait un mélange d'iode et de chlorate de potasse et qu'on le traite par l'acide chlorhydrique, à l'aide d'une légère chaleur, le chlorate est décomposé, l'iode se dissout en entier, et le chlorure d'iode qui en résulte, s'unissant au chlorure alcalin qui prend naissance au même instant, constitue le même chloro-sel; en opérant ainsi, il est plus facile d'éviter un excès de chlorure de potassium qui souvent empêche complétement la cristallisation.

3 Si l'on prend une dissolution de potasse, qu'on y projette de l'iode, et qu'on y fasse passer un courant de chlore, du chlorure de potassium et du chlorure d'iode prennent naissance, et les cristaux prismatiques du chloro-sel ne tardent pas à apparaître dans la liqueur; toutefois il faut que la quantité du chlorure d'iode soit suffisante, pour que ce sel prenne naissance; car j'ai déjà dit qu'un

excès de chlorure alcalin nuisait singulièrement à sa cristallisation.

4. La formation du chloro-sel potassique a lieu bien plus facilement encore, si dans une solution concentrée de chlorure de potassium, mêlé d'iode, on fait passer un courant de chlore; ici, en effet, le chlorure alcalin étant déjà formé, il ne faut plus que la quantité de chlore nécessaire pour saturer l'iode.

5. Si l'on fait un mélange d'acide iodique pur, et à l'état solide, et d'acide chlorhydrique à 22°, ces deux acides, comme on le sait, se décomposent mutuellement avec dégagement de chlore et formation de chlorure d'iode; cette dissolution, saturée incomplétement par la potasse, laisse bientôt déposer de belles aiguilles prismatiques d'un beau jaune d'or; ici, c'est encore le même sel qui prend naissance; mais il se précipite presque toujours en même temps un peu d'iodate de potasse.

On voit que ces chloro-sels peuvent prendre naissance dans une foule de cas: j'ai déjà indiqué huit circonstances dans lesquelles il est facile de constater leur formation, et il serait probablement très-facile d'en trouver plusieurs autres.

Quant au sel nommé par Sérullas chloro-iodate de potasse, je ne sais si c'est celui que j'ai décrit, et il existe entre le résultat de ses analyses et les faits que je viens de rapporter, un désaccord si grand, que je doute bien que ce soit là son chloro-iodate. L'action de la chaleur, par exemple, rend cette différence bien manifeste; en effet, 100 parties de sel de Sérullas laissent, d'après lui, plus de 60 de résidu; et je n'ai jamais obtenu des miens plus de 24: si le sel de Sérullas est celui qui prend naissance dans les eaux-mères qui fournissent le chloro-sel, ou dans la dissolution aqueuse du chlorure d'iode, il est alors possible qu'il offre la composition que lui assigne ce chimiste; toutefois il me paraît loin d'avoir l'aspect brillant et la

belle cristallisation prismatique dont il parle. Je regrette beaucoup de n'avoir pas pu analyser avec soin tous ces produits ; car il y a certainement encore là un point à éclaircir. Mais je dois avouer que j'ai souvent été si vivement incommodé par l'odeur forte et corrosive du chlorure d'iode qui se forme dans tous ces composés, que c'est là l'une des principales causes qui m'ont empêché de compléter ce travail comme j'aurais désiré le faire.

Telle est la série de réactions qui m'a porté à envisager ainsi la composition des sels que j'ai mentionnés comme des sels doubles ; cette manière devoir m'a paru expliquer les faits d'une manière simple et facile, et c'est là surtout ce qui m'a engagé à l'adopter.

Conclusions.

Il résulte de ces expériences :

1° Que l'acide chlorhydrique décompose complétement les iodates en chlorure de l'iode, chlorure de la base d'iodate, avec dégagement du chlore ;

2° Que lê chlorure d'iode qui se forme dans cette circonstance, est le chlorure $I^2 Cl^6$, c'est-à-dire le per-chlorure actuel ;

3° Que les chlorures de potassium, de magnésium, et l'hydro-chlorate d'ammoniaque, se combinent avec le chlorure d'iode, et constituent de vrais chloro-sels ;

4° Que ces chloro-sels sont formés d'un équivalent de chacun des deux éléments ;

5° Que les iodures alcalins sont décomposés par le chlore, et peuvent, sous l'influence d'un courant prolongé de ce gaz, donner lieu aux mêmes chloro-sels ;

6° Que le sel résultant de la saturation du chlorure d'iode, dissous dans l'acide chlorhydrique par la potasse, est encore le même chloro-sel, et ne renferme pas d'iodate.

Telle est la série d'expériences que j'avais à soumettre

au jugement de l'École. Je suis loin de me dissimuler tout ce que ce travail offre d'incomplet, tout ce qu'il laisse encore à désirer, quoiqu'il soit le résultat de recherches bien longtemps continuées.

Aussi n'est-ce pas sans me défier de moi-même que je livre ce travail à l'examen des chimistes éclairés et accoutumés à une exactitude qu'ils n'y retrouveront peut-être pas. Cependant, le passé me rassure, et la bonté avec laquelle les professeurs de cette École ont tant de fois encouragé mes efforts, me fait espérer qu'ils voudront bien accueillir avec bienveillance ce travail qui renferme bien des défauts sans doute, mais qui n'est encore que mon premier essai.

POMMADE HYDRIODATÉE.
Pomatum cum iodureto potassico.

℞ Iodure de potassium (*ioduretum potassicum*), un gros. 4
Graisse de porc récente (*adeps porcinus*), une once. 32

Mêlez sur un porphyre.

SIROP DE RHUBARBE COMPOSÉ (sirop de chicorée comp.)
Sirupus de rheo compositus.

℞ Racine de rhubarbe (*rheum palmatum*), six onces. 192
Racines sèches de chicorée (*cichorium intybus*), six onces. 192
Feuilles sèches de chicorée (*cichorium intybus*), neuf onces. 282
—— de fumeterre (*fumaria officinalis*), trois onces. 96
—— de scolopendre (*scolopendrium officinarum*), trois onces. 96
Baies d'alkékenge (*physalis alkekengi*), deux onces. 64
Cannelle (*laurus cinnamomum*), concassée et dépoudrée, demi-once. 16
Santal citrin (*santalum album*), râpé et dépoudré, demi-once. 16
Sirop simple (*sirupus simplex*), neuf livres. 4500

Cassez la rhubarbe par morceaux, versez dessus deux livres d'eau à 80°; laissez infuser pendant douze heures; passez avec une légère expression, et conservez la liqueur au frais.

Mettez alors le résidu de rhubarbe dans un bain-marie, avec la racine de chicorée concassée; les feuilles incisées et les baies d'alkékenge ouvertes; versez-y dix livres. 5000

d'eau bouillante ; après vingt-quatre heures d'infusion, passez avec expression ; décantez la liqueur, et filtrez-la ; mélangez-la au sirop, et faites évaporer à l'ébullition ; sur la fin ajoutez la première infusion de rhubarbe, et faites évaporer jusqu'à ce que le sirop marque 30° ; passez-le alors bouillant, et recevez-le dans un bain-marie dans lequel vous aurez mis un nouet contenant la cannelle et le santal citrin ; couvrez le bain-marie ; au bout de douze heures retirez le nouet, et mettez le sirop en bouteille.

VIN D'OPIUM OBTENU PAR LA FERMENTATION.

(OPIUM OU LAUDANUM DE ROUSSEAU.)

Vinum opii fermentatione paratum dictum laudanum abbatis Rousseau.

℞	Opium choisi (*opium electum*), quatre onces.	125
	Miel blanc (*mel album*), douze onces.	375
	Eau chaude (*aqua calida*), trois livres deux onces.	1875
	Levure de bière fraîche (*spuma cerevisia*), deux gros.	8

Délayez séparément le miel et l'opium dans l'eau chaude ; mélangez les liqueurs ; ajoutez-y la levure de bière, et laissez digérer dans un lieu dont la température soit d'environ 30°, pendant un mois au moins, jusqu'à ce que la fermentation soit terminée ; passez avec expression ; filtrez et distillez à la chaleur du bain-marie, pour retirer 16 onces de liqueur alcoolique que vous distillerez de nouveau, pour en avoir 12 onces que vous ramènerez à 4 onces ½ par une troisième distillation ; prenez, d'autre part, la liqueur qui forme le résidu de la première distillation ; évaporez-la au bain-marie jusqu'à ce qu'elle pèse 10 onces ; ajoutez-y l'alcool opiacé ; mélangez exactement, filtrez, s'il est nécessaire, et conservez pour l'usage N. B. 20 gouttes de ce laudanum correspondent à environ deux grains et demi d'extrait d'opium.

SIROP DE PAVOT BLANC (sirop de diacode).
Sirupus cum papavere.

℞	Extrait alcoolique de pavot (*Extractum papaveris alcoole paratum*), quatre gros.	16
	Eau pure (*aqua pura*), quatre onces.	125
	Sirop simple (*syrupus simplex*), trois livres. . .	1500

Faites dissoudre l'extrait dans l'eau, filtrez la dissolution, ajoutez la au sirop bouillant, et faites cuire en consistance de sirop. Chaque once de sirop de pavot blanc contient six grains d'extrait.

EXTRAIT ALCOOLIQUE DE VALÉRIANE.
(*Extractum valerianæ alcoole paratum*).

℞	Valériane sèche, deux livres.	1000
	Alcool à 21e cart. (56 cent.), sept livres.	3500

Réduisez la valériane en poudre demi-fine, humectez-la avec une livre de l'alcool prescrit; tassez-la convenablement entre deux diaphragmes dans un cylindre en étain; après douze heures lessivez avec le reste de l'alcool. Quand la dernière portion d'alcool aura pénétré dans la poudre, tenez celle-ci couverte par une couche d'eau, et arrêtez l'opération aussitôt que le liquide qui s'écoulera fera naître un précipité en tombant dans la liqueur. Distillez les teintures alcooliques au bain-marie pour en retirer toute la partie spiritueuse, et achevez l'évaporation au bain-marie jusques à consistance d'extrait.

ACÉTATE DE MORPHINE.
(*Acetas morphicus*).

℞	Morphine (*morphina*).	100
	Acide acétique (*acidum aceticum*).	Q. S.

Réduisez la morphine en poudre fine; délayez-la dans une petite quantité d'eau chaude, et versez dessus la quantité d'acide acétique qu'il faudra pour la dissoudre; évaporez à une douce chaleur jusqu'à siccité.

Pulvérisez la masse restante avec un pilon de verre légèrement échauffé; conservez la poudre dans un flacon bien sec et parfaitement bouché.

L'acétate de morphine bien préparé et exempt de narcotine,

doit être entièrement soluble à froid dans une solution de potasse caustique.

PER-CHLORURE D'OR (Muriate d'or).
(*Chloruretum aureum*).

♃ Or laminé (*aurum in laminas complanatum*). . . . 10
Acide nitrique (*acidum nitricum*). 10
Acide chlorhydrique (*acidum chlorhydricum*). . . 20

Faites dissoudre l'or dans le mélange des deux acides, en opérant dans une capsule de verre ou de porcelaine : chauffez légèrement pour favoriser la dissolution ; évaporez la liqueur jusqu'à ce que des vapeurs de chlore commencent à s'en dégager ; laissez cristalliser, et renfermez promptement dans un flacon bien fermé.

Le per-chlorure d'or est en masse aiguillée d'une couleur rouge orange ; il est très-déliquescent ; il se décompose par la chaleur, en donnant d'abord du proto-chlorure d'or d'un jaune pâle, puis de l'or métallique à l'état spongieux.

On doit le conserver dans un flacon de cristal bouché à l'émeril.

DEUTO-IODURE DE MERCURE.
Iodurum hydrargyricum.

♃ Per-chlorure de mercure (*chloruretum hydrargyricum*). 80
Iodure de potassium (*ioduretum potassicum*). 100

Faites dissoudre séparément le per-chlorure de mercure et l'iodure de potassium dans une grande quantité d'eau, et mêlez les deux liqueurs ; il se fera un précipité d'un beau rouge ; recevez-le sur un filtre après l'avoir lavé avec de l'eau distillée ; faites-le dessécher à une douce chaleur et conservez-le à l'abri de la lumière.

N. B. La condition indispensable pour obtenir un deuto-iodure de mercure bien pur et d'une belle couleur, est d'employer un léger excès d'iodure de potassium. Cependant, il faut éviter d'en ajouter une très-grande quantité, parce qu'on dissoudrait le deuto-iodure de mercure formé. Le deuto-iodure de mercure est

entièrement volatil et complétement soluble dans l'iodure de potassium.

IODURE DE POTASSIUM (Hydriodate de potasse).
Ioduretum potassicum.

℞	Iode (*iodum*)	100
	Limaille de fer (*limatura ferri*)	30
	Eau distillée (*aqua*)	500
	Carbonate de potasse (*carbonas potassicus*)	9

Mettez l'eau dans une chaudière de fonte, ajoutez-y la limaille de fer et l'iode; agitez avec une spatule et chauffez la liqueur jusqu'à ce que de brun foncé qu'elle était, elle soit devenue tout à fait incolore : filtrez alors, lavez le résidu de limaille de fer avec une petite quantité d'eau pure que vous ajouterez à la première; versez dans ces dissolutions réunies une dissolution de carbonate de potasse, jusqu'à ce que cette dernière cesse d'y occasionner un précipité : les doses portées en la formule, exigent environ 80 de carbonate de potasse; filtrez, lavez exactement le précipité avec de l'eau; ajoutez cette eau de lavage à la liqueur filtrée, et évaporez à siccité dans une chaudière de fonte, redissolvez le produit dans quatre à cinq fois son poids d'eau : filtrez, évaporez dans une capsule de porcelaine, et laissez refroidir lentement pour obtenir des cristaux d'iodure de potassium; soumettez les eaux-mères à une nouvelle évaporation.

L'iodure de potassium est incolore, cubique, anhydre, déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

DEUTO-CHLORURE DE MERCURE (sublimé corrosif).
Chloruretum hydrargyricum.

℞	Mercure (*hydrargyrum*)	5,000
	Acide sulfurique du commerce (*acidum sulfuricum*)	6,000
	Sel marin (*chloruretum sodicum*)	5,500
	Peroxide de manganèse (*sur-oxidum manganicum*)	

Versez le métal et l'acide dans une chaudière en fonte très-propre : faites chauffer, pour déterminer la réaction de l'acide

sur le mercure; soutenez ensuite la chaleur jusqu'à dessiccation complète de la masse; laissez refroidir quelque temps, puis ajoutez le sel marin et le per-oxyde de manganèse; brassez exactement, et quand le mélange sera homogène, introduisez-le dans de grands matras à sublimation, que vous remplirez aux deux tiers; nivelez la masse en imprimant de légères secousses aux matras, couvrez-la avec une couche de peu d'épaisseur, d'un mélange de dix parties de sable contre une d'oxyde de manganèse.

Les matras ainsi garnis seront recouverts avec de petits pots de faïence qu'on renversera sur les goulots; on les disposera ensuite dans un grand bain de sable en tôle ou en plaques de fonte placé sous une bonne cheminée et entièrement recouvert par une sorte de cage garnie latéralement de châssis vitrés dont quelques-uns seront mobiles.

Procédez alors au chauffage, qui doit être conduit très-doucement et avec une telle régularité, qu'on ne mette jamais un nouveau morceau de bois, que le précédent en soit entièrement réduit en braise et repoussé vers le fond du foyer, et lorsque, pour consolider le pain du sublimé, on élève la température vers la fin de l'opération, on ne doit jamais la soutenir longtemps de suite; il faut alternativement l'abaisser et l'augmenter afin d'éviter que le pain ne fuse, c'est-à-dire que le sublimé ne se dissipe à l'extérieur, et quand cet accident a lieu, malgré les précautions qu'on a pu prendre, on refroidit en dégarnissant immédiatement le haut du matras, du sable qui le recouvre, c'est là l'époque qui exige le plus d'habitude et qui offre le plus de danger pour l'opérateur.

Par ce procédé on obtient toujours une certaine quantité de mercure doux; mais il est facile de le séparer, attendu qu'il ne se mêle point au sublimé, il forme une zône bien distincte qu'on peut enlever sans toucher au pain de deuto-chlorure qui occupe toujours la partie supérieure du matras.

Le sublimé corrosif est soluble dans l'eau distillée et dans l'alcool, et sa dissolution dans l'eau précipite en jaune rougeâtre par la potasse, la soude et l'ammoniaque.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE,
Rue Racine, n° 4, place de l'Odéon.